

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-025626

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

D01F 9/145

(21)Application number : 08-178002

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 08.07.1996

(72)Inventor : YAMAMOTO IWAO
YOSHITANI AKIHIKO

(54) PRODUCTION OF CARBON FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain filament carbon fiber which has high electrical resistance, tensile strength and tensile modulus and is useful as an antistatic material for electronic parts by melt-extruding molten optically anisotropic pitch into filaments, subjecting the filaments to infusibilizing treatment and graphitizing the infusible carbon fibers under specific conditions.

SOLUTION: Molten optically anisotropic pitch is melt-extruded into filaments, the filaments are subjected to infusibilizing treatment and then to the first graphitization treatment under no tension at 450-600° C. In addition, the treated filaments are subjected to second graphitization treatment under a tension of ≥ 50 g per 1,000 filaments at 700-1,000° C for 1 second to 10 minutes whereby filament carbon fiber of a volume resistivity value of 10-2-1020 Ω .cm is obtained. The unit weight of the carbon fiber is preferably 1.6-6.0g/m² after the first graphitization treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25626

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl.⁸

D 0 1 F 9/145

識別記号

庁内整理番号

F I

D 0 1 F 9/145

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-178002

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月8日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 山本 巖

香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社坂出事業所内

(72) 発明者 藪谷 明彦

香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社坂出事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 炭素繊維の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電子部品等の帯電防止用の材料や外壁材等の電波吸収用の材料として求められる高電気抵抗で高強度を有する炭素繊維を提供する。

【解決手段】 熔融した光学異方性ピッチを紡糸し不融化处理した後、無張力下、450～600℃の温度で第一炭化处理を行い、次いでフィラメント数、1000本当たり50g以上の張力を負荷しながら、700～1000℃の温度で第二炭化处理を行うことを特徴とする長繊維状炭素繊維の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熔融した光学異方性ピッチを紡糸し不融化処理した後、無張力下、450～600℃の温度で第一炭化処理を行い、次いでフィラメント数、1000本当たり50g以上の張力を負荷しながら、700～1000℃の温度で第二炭化処理を行うことを特徴とする長繊維状炭素繊維の製造方法。

【請求項 2】 炭素繊維の体積固有電気抵抗値が $10^{-2} \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項 1 に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 3】 第一炭化処理を行って得られる炭化糸の目付が1.6～6.0g/mである請求項 1 又は 2 に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 4】 第二炭化処理の時間が1秒～10分である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、高い体積固有電気抵抗値を有しながら、高い引張強度と高い引張弾性率を有する炭素繊維の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 炭素繊維は、その原料によりポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等に分類される。このうちピッチ系炭素繊維は、その原料の調製方法により高性能炭素繊維と汎用炭素繊維とに大別される。高性能炭素繊維は、石炭、石油などより得られるピッチを原料とし、これを加熱等の手段を用い、炭素構造の前駆体である液晶の光学的異方性部分を生じさせた後、これを紡糸、酸化性雰囲気下で不融化、炭化、必要に応じて黒鉛化を行うことにより得られる。ここで、光学的異方性を生じさせる理由は、液晶性を有する光学的異方性部分がよい配向性を有するために得られた炭素繊維も配向性の優れたものとなり、高強度、高弾性率を発現しやすくなるからである。

【0003】 近年、電子部品等の帯電防止用の材料や外壁材等の電波吸収用の材料として、電気抵抗値の高い材料が求められており、これらに用いるために高電気抵抗、高強度を有する炭素繊維の開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 炭素化温度と電気抵抗との関係は従来から知られており、炭素化温度を上げるに従って電気抵抗は低下してくる（例えば、近代編集社刊“炭素繊維”83頁参照）。従来、所望の電気抵抗が得られる範囲の焼成温度で炭素繊維を製造すると、ピッチ系炭素繊維ではその焼成温度が低いために高い引張強度及び引張弾性率を得ることができず、PAN系炭素繊維では窒素が抜けきらずに炭素含有率の低い繊維となってしまうため好ましくない。また、そもそもPAN系炭素繊維の場合は、ピッチ系炭素繊維のように高い電気抵

抗を有するものは得られない。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記従来の課題を解決し、高い電気抵抗を有し、かつ高強度を有する炭素繊維を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち本発明の要旨は、熔融した光学異方性ピッチを紡糸し不融化処理した後、無張力下、450～600℃の温度で第一炭化処理を行い、次いでフィラメント数1000本当たり50g以上の張力を負荷しながら、700～1000℃の温度で第二炭化処理を行うことを特徴とする長繊維状炭素繊維の製造方法、に存する。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の製造方法について詳細に説明する。本発明に用いられる原料ピッチとしては、例えば、石炭系のコールタール、コールタールピッチ、石炭灰化物、石油系の重質油、ピッチ、石油樹脂やその熱重縮合反応生成物、ナフタレンやアントラセンの触媒反応による重合反応生成物等の炭素質原料が挙げられる。また、これらの炭素質原料に、例えば加熱処理した後、溶剤で可溶分を抽出したり、水素供与性溶剤、水素ガスの存在下に水添処理するなどの予備処理を行なって用いてもよい。

【0007】 なお、原料ピッチ中には、不溶性物質として、灰分（Ash成分）が含まれているが、これは、原料ピッチを加熱処理して炭素繊維の前駆体となる光学的に異方性の液晶ピッチにする際に、不均一性の原因となり、乱れた組織の前駆体を与える。また紡糸後、不融化、焼成して得られた繊維中に物理的な欠陥を生じ、強度、弾性率に悪影響を及ぼす。

【0008】 従って紡糸に供する段階で、灰分量が通常30ppm以下好ましくは20ppm以下に精製されているピッチを用いると、引張強度の大きい炭素繊維を得ることができ、炭素繊維束を補強材を兼ねて用いる場合に有用である。灰分を除去するタイミングは紡糸前であれば何時でもよく、例えば原料ピッチの段階、または紡糸ピッチの段階で除去すればよい。灰分の除去は周知の方法を用いればよい。例えば、沈降法、遠心分離法、濾過法、吸着法、酸、アルカリ、溶媒による洗浄法などがあるが、それぞれを単独で行ってもよく、ピッチの形態によりそれぞれに適した除去法を組み合わせ、また繰り返し行ってもよい。また、除去の効率を上げるために多孔性無機物（濾過助剤等）等を加えるのも有効である。工業的には、沈降法、遠心分離法、濾過法を用いることが、連続的、また大量に処理できることから好ましい。

【0009】 上記のように精製したピッチは、常法にしたがって光学的に異方性を示す液晶ピッチに転換される。紡糸に供するピッチの光学的異方性割合は80%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上であることが必要である。光学的異方性割合が80%

を下回ると、炭素繊維の強度が著しく低下し、引張強度を高めるべく焼成温度を上げると必然的に電気抵抗が低下してしまい、所望の高電気抵抗の炭素繊維を得ることはできない。

【0010】なお、ピッチの光学的異方性割合は、常温下、偏光顕微鏡下でピッチ試料中の光学的異方性を示す部分を面積割合として求めた値である。具体的には、例えばピッチ試料を数mm角に粉碎した物を常法にしたがって、約2cm直径の樹脂の表面のほぼ全面に試料片を埋め込み、表面を研磨した後、表面全体をくまなく偏光顕微鏡（倍率100倍）下で観察し、試料の全表面積に占める光学的異方性部分の面積割合を測定することによって求める。

【0011】光学的異方性の液晶ピッチを製造する方法も周知の方法によることができる。例えば、精製されたピッチを、350～500℃、好ましくは380～450℃で、2分から50時間、好ましくは5分～5時間の間、窒素、アルゴン、水蒸気等の不活性ガス雰囲気下、あるいは吹き込み下、または減圧下に加熱処理する方法がある。他の例を挙げると、ナフタレン等の縮合多環炭化水素類をHF/BF₃等の触媒の存在下で重合させる方法、または原料ピッチを特定の溶解度パラメーターを有する溶媒を用いて溶剤分割を行い、所望のピッチを得る方法がある。

【0012】紡糸ピッチの炭素含有率は93%以上であり、特に95%以上であることが好ましい。炭素含有率が93%に満たないと前述の灰分同様、異元素である窒素、硫黄、酸素等が強度低下の要因となり、炭素繊維の引張強度を低下させる。上記のような紡糸ピッチを用いて、溶融紡糸し、ピッチ繊維を得る。得られたピッチ繊維は単繊維としての破断強度が低いため、ガイド、ローラー等での毛羽の発生を防止するために、5000～40000本のピッチ繊維を集束剤で集束してピッチ繊維トウとする。集束剤としては、ピッチ繊維の一部を溶解したり、不融化处理の際に繊維同士を接着、または融着させることの少ないものが必要であり、例えばシリコン油の水エマルジョンが好ましい。また、融着の回避をより効果的に行うために、集束剤中にカーボンブラック、SiC等の無機微粒子を添加しても構わない。

【0013】ピッチ繊維トウは、酸化性ガス雰囲気中で、160～400℃に加熱して不融化する。得られた不融化繊維トウは、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で焼成処理して炭素繊維とする。本発明においては、まず、不融化繊維トウに張力を負荷しない状態で、450～600℃、好ましくは520～580℃の温度で第一炭化処理を行う。第一炭化処理の温度が450℃より低いと、繊維の強度が充分でないために第2炭化処理の張力に耐えることができないため、また600℃より高いと繊維の伸度が低下し、やはり第2炭化処理の張力に耐えることができないため好ましくない。

【0014】第一炭化処理を行って得られる炭化糸の目付は1.6～6.0g/m、好ましくは1.8～4.5g/mである。該目付が1.6g/mより少ないと、所定の形状の複合材を製造する際に多数本の炭素繊維を用いなければならないため、該目付が6.0g/mより多いと、張力をかけて第2炭化する際に繊維軸方向への各々の繊維の糸揃いが低下してしまうために好ましくない。

【0015】第一炭化処理の時間は、通常、1秒～10分、好ましくは、10秒～5分である。次いで、第一炭化処理繊維トウに対して、フィラメント数1000本当たり50g以上、好ましくは80g以上の張力を負荷しながら、700～1000℃、好ましくは730～900℃、さらに好ましくは、750～850℃の温度で第二炭化処理を行う。第二炭化処理の温度が、700℃より低いと、強度や電波の吸収特性が十分でなく、また、1000℃を超えると、電気抵抗が低い炭素繊維しか得られない。

【0016】第二炭化処理の時間は、通常、1秒～10分、好ましくは、10秒～5分である。第二炭化処理の時間が、1秒より短いと、滞留時間の制御、すなわち炭化度の制御が困難となり電気抵抗値のばらつきが大きくなるため、また、10分より長いと生産に要する必用電力が大きくなるため好ましくない。以上のようにして得られる本発明の炭素繊維は、体積固有電気抵抗値が $10^{-2} \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^{-1} \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ である。体積固有電気抵抗値が $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ より小さいと、電気抵抗が小さすぎるため帯電防止用や電波吸収用の材料としては好ましくなく、 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ より大きいと炭素繊維としては極めて不安定で脆弱なものとなるため好ましくない。

【0017】また、本発明の炭素繊維は、引張強度が80kg/mm²以上、好ましくは90kg/mm²以上、特に好ましくは100kg/mm²以上である。さらに、本発明の炭素繊維は、引張弾性率が3～8ton/mm²、好ましくは4～6ton/mm²である。引張強度が80kg/mm²より小さい、または引張弾性率が3ton/mm²より小さいと帯電防止用や電波吸収用の材料として十分な強度を有するものを得ることができないため好ましくない。また、引張弾性率が8ton/mm²より大きいと、特性の良い電波吸収体を形成できないため好ましくない。

【0018】なお、ここでいう引張強度、引張弾性率は、JIS R7601により単繊維試料を用いて測定した値であり、体積固有抵抗は、JIS R7601によりヤーン試料により測定した値である。本発明の炭素繊維は、密度が1.4～1.7、好ましくは1.4～1.6である。密度が1.4より小さいと、炭素繊維としては極めて不安定で脆弱なものとなるため好ましくなく、1.7より大きいと、特性の良い電波吸収体を形成

できないため好ましくない。

【0019】本発明の炭素繊維は、炭素含有率が85～95%、好ましくは90～95%であり、また水素含有率が0.3～2.5%、好ましくは0.8～2.0%である。炭素含有率が85%より小さい、また水素含有率が2.5%より大きいと、炭素繊維としては極めて不安定で脆弱なものとなるため好ましくなく、炭素含有率が95%より大きい、また水素含有率が0.3%より小さいと、特性の良い電波吸収体を形成できないため好ましくない。

【0020】本発明の炭素繊維は、X線回折により求めた黒鉛の格子定数 L_c が25Å以下、好ましくは10～20Åであり、面間隔 d_{002} が3.45Å以上、好ましくは3.45～3.48Åである。 L_c が25Åより大きい、また d_{002} が3.445Åより小さいと、特性の良い電波吸収体を形成できないため好ましくない。次に、本発明の炭素繊維を使用した炭素繊維集合体の製造方法について説明する。

【0021】上記のようにして得られた長繊維状炭素繊維トウは、周知の如く、通常は直径数 μm ～数十 μm の単繊維が多数本集束した状態で製造されるが、本発明で用いる炭素繊維束は、このもの又はこれを更に多数本引きそろえて樹脂又はアスファルト等の結着剤で結合し、一体化したものである。結着剤としての樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、飽和又は不飽和ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂などのホモポリマー、またはコポリマー等が挙げられる。このうち特に、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、水溶性ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

【0022】炭素繊維に結着剤を添着する方法も周知の方法によることができる。例えば、5000～4000本の長繊維状炭素繊維トウに結着剤を含浸させた後、乾燥させるという方法がある。含浸させるときの結着剤の形態は、適当な溶剤に溶解させるか、界面活性剤を用いてエマルジョンとして水に分散させておけばよい。用いる溶剤としては、2-ブタノン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、クロロホルム、ジクロロメタン等が挙げられる。

【0023】結着剤による結合状態は、炭素繊維束が一体性を保つに足るだけの弱い結合状態から、いわゆる炭素繊維ロッドと称されるような強固な結合状態まで、用途によって任意の結合状態とすることができる。通常、結着剤は、炭素繊維全量に対して、0.2～10重量%、好ましくは0.5～7重量%を添着して集束させることができる。

【0024】本発明の炭素繊維集合体の太さ（断面積）は、炭素繊維の全断面積として、通常0.2～80mm

2、好ましくは0.8～20mm²である。その形状は任意であるが、取扱い性などの点からして、丸棒などの棒状が好ましい。しかし所望ならば紐状、板状などとすることもできる。炭素繊維集合体の長さは、用途によって任意の長さを選択することができる。

【0025】本発明の炭素繊維及び炭素繊維集束体は、高電気抵抗であり、かつ高強度であるため、電子部品等の帯電防止用の材料や高層建築の外壁材等の電波吸収用の材料として好適に使用することができる。

【0026】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

光学的異方性率100%、メトラ軟化点301℃、炭素含有率96重量%、灰分量15ppmの紡糸用ピッチをシリコン系油剤で集束させながら口金温度335℃で紡糸し、繊維径13 μm 、フィラメント数11000本の長さ7000mのピッチ繊維トウを得た。

【0027】得られたピッチ繊維トウを、空気中で、昇温温度1℃/分で380℃まで昇温、加熱して不融化处理を行った。次いで、窒素ガス雰囲気中で、不融繊維トウに張力を負荷せずに、530℃、滞留時間2分の条件で第一炭化处理を行った。第一炭化处理で得られた炭化糸の目付は2.1g/mであった。さらに、窒素ガス雰囲気中で、第一炭化处理繊維トウに1320g/トウ（120g/1000本）の張力を負荷して、800℃、滞留時間2分の条件で第二炭化处理を行い、炭素繊維を製造した。

【0028】得られた炭素繊維は、引張強度100kg/mm²、引張弾性率5.3ton/mm²であり、体積固有電気抵抗値0.7 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

実施例2

光学的異方性率100%、メトラ軟化点301℃、炭素含有率96重量%、灰分量15ppmの紡糸用ピッチをシリコン系油剤で集束させながら口金温度335℃で紡糸し、繊維径13 μm 、フィラメント数22000本の長さ7000mのピッチ繊維トウを得た。

【0029】得られたピッチ繊維トウを、空気中で、昇温温度1℃/分で380℃まで昇温、加熱して不融化处理を行った。次いで、窒素ガス雰囲気中で、不融繊維トウに張力を負荷せずに、560℃、滞留時間2分の条件で第一炭化处理を行った。第一炭化处理で得られた炭化糸の目付は4.0g/mであった。さらに、窒素ガス雰囲気中で、第一炭化处理繊維トウに2200g/トウ（100g/1000本）の張力を負荷して、790℃、滞留時間20秒の条件で第二炭化处理を行い、炭素繊維を製造した。

【0030】得られた炭素繊維は、引張強度100kg/mm²、引張弾性率4.3ton/mm²であり、体

積固有電気抵抗値 $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

比較例 1

光学的異方性率 98%、メトラー軟化点 298°C 、炭素含有率 94 重量%、灰分量 50 ppm の紡糸用ピッチをシリコン系油剤で集束させながら口金温度 333°C で紡糸し、繊維径 $13\ \mu\text{m}$ 、フィラメント数 11000 本の長さ 7000 m のピッチ繊維トウを得た。

【0031】得られたピッチ繊維トウを、空気中で、昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 380°C まで昇温、加熱して不融化处理を行った。次いで、窒素ガス雰囲気中で、不融化解繊維トウに張力を負荷せずに、 530°C 、滞留時間 2 分の条件で第一炭化处理を行った。第一炭化处理で得られた炭化系の目付は $2.1\ \text{g}/\text{m}$ であった。さらに、窒素ガス雰囲気中で、第一炭化处理繊維トウに $1320\ \text{g}/\text{トウ}$ ($120\ \text{g}/1000\ \text{本}$) の張力を負荷して、 680°C 、滞留時間 3 分の条件で第二炭化处理を行い、炭素繊維を製造した。

【0032】得られた炭素繊維は、引張強度 $60\ \text{kg}/\text{mm}^2$ 、引張弾性率 $2.8\ \text{ton}/\text{mm}^2$ と低いものであり、体積固有電気抵抗値 $200\ \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

比較例 2

第二炭化处理温度を 1050°C とした以外は実施例 1 と全く同様にして炭素繊維を製造した。

【0033】得られた炭素繊維は、引張強度 $170\ \text{kg}/\text{mm}^2$ 、引張弾性率 $12.9\ \text{ton}/\text{mm}^2$ と高かったが、体積固有電気抵抗値 $0.002\ \Omega \cdot \text{cm}$ と低いものであった。

比較例 3

光学的異方性率 0%、メトラー軟化点 270°C 、炭素含有率 93 重量%、灰分量 20 ppm の紡糸用ピッチをシリコン系油剤で集束させながら口金温度 300°C で紡糸し、繊維径 $13\ \mu\text{m}$ 、フィラメント数 11000 本の長さ 7000 m のピッチ繊維トウを得た。

【0034】得られたピッチ繊維トウを、空気中で、昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 380°C まで昇温、加熱して不融化处理を行った。次いで、窒素ガス雰囲気中で、不融化解繊維トウに張力を負荷せずに、 530°C 、滞留時間 2 分の条件で第一炭化处理を行った。第一炭化处理で得られた炭化系の目付は $2.1\ \text{g}/\text{m}$ であった。さらに、窒素ガス雰囲気中で、第一炭化处理繊維トウに $1320\ \text{g}/\text{トウ}$ ($120\ \text{g}/1000\ \text{本}$) の張力を負荷して、 1400°C 、滞留時間 3 分の条件で第二炭化处理を行い、炭素繊維を製造した。

【0035】得られた炭素繊維は、引張強度 $100\ \text{kg}/\text{mm}^2$ 、引張弾性率 $4.9\ \text{ton}/\text{mm}^2$ であったが、体積固有電気抵抗値 $0.005\ \Omega \cdot \text{cm}$ と低いものであった。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、高電気抵抗であり、かつ高強度である炭素繊維及び炭素繊維集束体を製造することができ、これらは電子部品等の帯電防止用の材料や高層建築の外壁材等の電波吸収用の材料として好適に使用することができるため、工業上非常に有用である。